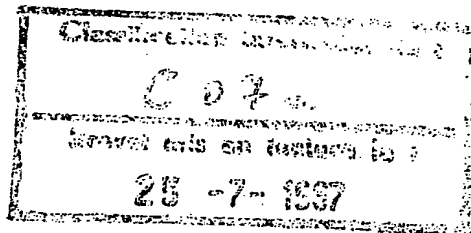


ROYAUME DE BELGIQUE 693135

N° 693.135



MINISTÈRE DES AFFAIRES ÉCONOMIQUES

## BREVET D'INVENTION

Le Ministre des Affaires Économiques,

*Vu la loi du 24 mai 1854 sur les brevets d'invention ;*

*Vu la Convention d'Union pour la Protection de la Propriété Industrielle ;*

*Vu le procès-verbal dressé le 25 janvier 1967 à 14 h. 10*  
*au Service de la Propriété Industrielle ;*

### ARRÊTE :

Article 1. -- Il est délivré à la Sté dite: AMERICAN CYANAMID COMPANY,  
Wayne, New Jersey (États-Unis d'Amérique),  
repr. par les bureaux Vander haeghen à Bruxelles,

un brevet d'invention pour : Polytétrafluoréthylène poreux, à l'état de  
fibrilles,

qu'elle déclare avoir fait l'objet de demandes de brevet déposées aux États-Unis d'Amérique le 25 janvier 1966, n° 522.954 et le 28 février 1966, n° 550.346 au nom de Mr H.J. Landi dont elle est l'ayant droit.

Article 2. -- Ce brevet lui est délivré sans examen préalable, à ses risques et périls, sans garantie soit de la réalité, de la nouveauté ou du mérite de l'invention, soit de l'exactitude de la description, et sans préjudice du droit des tiers.

Au présent arrêté demeure joint un des doubles de la spécification de l'invention (mémoire descriptif et éventuellement dessins) signés par l'intéressé et déposés à l'appui de sa demande de brevet.

Bruxelles, le 25 juillet 1967

PAR DÉLÉGATION SPÉCIALE

Le Directeur Général,

890135

Case 21 395

B 44 016

TO

MEMOIRE DESCRIPTIF

déposé à l'appui d'une demande de

BREVET D'INVENTION

formée par la société dite:

AMERICAN CYANAMID COMPANY

pour:

Polytétrafluoréthylène poreux, à l'état de fibrilles.

-----  
Priorité de deux demandes de brevet déposées aux Etats-Unis  
d'Amérique le 25 janvier 1966 sous le n° 522 964 et le 28  
février 1966 sous le n° 530 346 toutes deux au nom de Henry  
Patrick LANDI.

-----  
La présente invention se rapporte à de  
nouvelles feuilles non-frittées, poreuses, pratiquement  
complètement à l'état de fibrilles, et à des procédés pour leur  
préparation. De manière plus précise, l'invention concerne une  
modification des feuilles de polytétrafluoréthylène normalement  
hydrophobes et la préparation à partir de ces feuilles modifiées  
de structures non-frittées, poreuses et entièrement à l'état  
de fibrilles, qui conviennent tout particulièrement, seules ou  
en combinaisons avec des types variés de matières de charge, à  
l'emploi dans diverses applications et en particulier dans la  
préparation de gangues pour cellules à combustible, de supports  
perméables aux gaz et imperméables aux liquides électrolytiques  
pour les électrodes de cellules à combustible, de séparateurs

qui présentait une résistance à la traction représentant au moins 4 fois celle du produit de la technique antérieure et qui peut retenir des matières de charge en proportions allant jusqu'à 98% du poids de la feuille de polytétrafluoréthylène finie.

5 Dans le procédé de l'invention, le broyage et l'extrusion du latex et du liant provoquent un cisaillement des particules de polytétrafluoréthylène, et ce cisaillement a une importance critique; s'il n'existait pas, les particules de polytétrafluoréthylène ne seraient pas transformées  
10 en un réseau de fibres allongées, orientées au hasard, qui apportent les propriétés exceptionnelles de porosité, de souplesse et de résistance au produit de l'invention.

Après l'extrusion, l'article en forme de feuille est trempé dans un solvant organique sélectif  
15 qui dissout et élimine de la feuille tout l'additif polymère résineux visqueux extractible par le solvant. La feuille extraite est ensuite lavée à l'eau et séchée.

Bien qu'on ait mentionné ci-dessus le polytétrafluoréthylène lui même, on peut en remplacer une partie, comprise entre environ 5 et 95% de son poids, par d'autres  
20 résines thermoplastiques inertes telles que des hydrocarbures polyhalogénés et des polyéthers. Comme exemples de telles résines, on citera le polymonochlorotrifluoréthylène, la polyformaldéhyde et le polyoxyde de phénylène.

25 Lorsqu'on utilise dans l'invention des mélanges de ce type, on observe une résistance mécanique accrue des structures globales d'électrodes.

cf

de batterie, de membranes de déminéralisation, d'agents filtrants ordinaires ou d'électrodes de cellules à combustible.

Le brevet britannique n° 706 012 décrit un procédé pour former des feuilles fibreuses et poreuses de polytétrafluoréthylène par mélange de déchets ou de grains grossiers de cette substance avec un liant plastique visqueux et collant qu'on élimine ensuite à l'aide d'un solvant approprié; on obtient ainsi une masse poreuse et fibreuse de polytétrafluoréthylène qui peut être mise en feuilles. La feuille préparée à partir de particules grossières de polytétrafluoréthylène, et de préférence de poudres dont le diamètre de particule moyen est de 0,5 à 1,0 mm, bien que décrite comme se trouvant à l'état de fibrilles et cohérente, ne possède pas cependant la résistance nécessaire pour retenir dans ses pores des quantités substantielles de matières de charge et conserver cependant sa forme folliculaire, en particulier pour l'emploi dans les gangues ou les électrodes de cellules à combustible.

La demanderesse a maintenant trouvé que lorsqu'on mélangeait une dispersion aqueuse de particules de polytétrafluoréthylène d'environ 0,05 à 1,0 micron de diamètre avec un polymère résineux à forte viscosité et extractible par un solvant comme un polyméthacrylate de méthyle fondu, de l'oxyde de polyéthylène, un sel de métal alcalin de gomme-laque ou des substances similaires, qu'on faisait suivre d'un broyage du mélange, d'une extrusion et de l'élimination du liant plastique, on obtenait une feuille de polytétrafluoréthylène non-frittée, fortement poreuse, pratiquement entièrement à l'état de fibrilles,

Après la formation des feuilles, on peut, lorsqu'on le désire, leur ajouter les matières de charge précitées en quantités allant jusqu'à 98% du poids de la feuille finale. Ces matières de charge seront ajoutées commodément au cours de l'opération de broyage, pendant ou après l'incorporation du liant polymère. Dans une variante, si la matière de charge utilisée peut être dissoute, on peut également imprégner la feuille finale séchée par une solution de la matière de charge, par simple trempage de la feuille formée dans la dite solution.

D'une manière générale, on peut traiter dans l'invention toutes les dispersions aqueuses de polytétrafluoréthylène existant dans le commerce, en proportions variables. Ainsi par exemple, on a utilisé une dispersion aqueuse contenant de 59 à 61% de matières solides ou de particules de polytétrafluoréthylène et de 5,5 à 6,5% d'un agent mouillant non-ionique du commerce qui est un octylphénol polyoxyéthyléné ou un nonylphénol polyoxyéthyléné, ce pourcentage se rapportant au poids des particules, lesquelles ont un diamètre d'environ 0,05 à 1,0 micron et de préférence de 0,1 à 0,5 micron. On mélange cette dispersion en quantités d'environ 1 à 40% en poids, exprimés en matières solides de polytétrafluoréthylène contenues dans la dispersion, avec un polymère résineux à forte viscosité et extractible par un solvant, en quantités allant d'environ 98 à 40%, par rapport au mélange total de matières solides. Comme indiqué ci-dessus, lorsqu'on désire préparer une structure contenant des charges, on peut incorporer dans le mélange ou dans la feuille formée une matière de charge insoluble dans le solvant en proportions allant

d

Jusqu'à 98% des matières solides totales. Cependant, on peut également ajouter la matière de charge avant formation de la feuille, par exemple par imprégnation sous vide.

Le mélange ci-dessus est homogénéisé et broyé à des températures allant d'environ 170 à 200°C puis extrudé, par exemple par moulage par injection ou par calandrage. On forme une structure similaire à une feuille. Cette dernière est alors traitée par un solvant organique dans lequel le composant résineux est soluble. Parmi les solvants susceptibles d'être utilisés, on citera l'acétone, la méthyléthylcétone, et leurs équivalents. On préparera avantageusement des feuilles nattées par laminage des feuilles extraites au solvant.

Les feuilles préparées de cette manière et immergées dans un bain d'alcool peuvent être mouillées sans difficulté par les électrolytes employés normalement dans les gangues de cellules à combustible. Si l'on recherche un mouillage particulièrement fort, on peut mettre en contact la feuille de polytétrafluoréthylène avec des petites proportions, en général de 0,01 à 2%, d'un sel soluble à l'eau de surfactifs aliphatiques fluorés comme le perfluorocaprylate d'ammonium ou de sodium.

Selon l'application finale prévue pour la feuille formée, les matières de charge utilisées dans ce mode de réalisation de l'invention peuvent consister en charges minérales ou organiques non-conductrices des électrons ou en matières de charge conductrices comme décrit plus en détail ci-après.

d

Les matières de charge non-conductrices sont celles qui ne présentent pas la conductivité métallique. il s'agit par exemple d'oxydes métalliques comme l'oxyde de tantale et l'oxyde cérique; de sels insolubles à l'eau comme le sulfate de baryum, le sulfate de calcium, le phosphate de calcium, le phosphate de zirconium et le phosphate de zinc; de résines échangeuses d'ions comme le phosphate acide d'étain et les polystyrènes sulfonés; de polymères thermoplastiques inertes comme les flocons de polytétrafluoréthylène attaqués à l'alcali, le polymonochlorotrifluoréthylène, la polyformaldéhyde et l'oxyde de propylène.

Les oxydes et sels sont ajoutés lorsqu'on le désire pour la préparation d'une gangue présentant la conductivité ionique; les résines sont ajoutées pour conférer à la feuille une résistance mécanique plus forte, par exemple lorsque la feuille est destinée à être utilisée comme support d'une électrode de cellule à combustible.

Dans un autre de ses aspects, l'invention concerne l'utilisation d'une feuille formée telle que décrite ci-dessus comme composant de gangue d'une composition stratifiée unitaire obtenue par exemple par compression de la feuille de l'invention entre des électrodes platinisées et chargées au carbone.

Dans un autre de ses aspects, l'invention concerne l'utilisation de la feuille décrite ci-dessus, conjointement avec les matières de charge conductrices précitées, comme structure conductrice cohérente, par exemple comme

électrode de cellule à combustible; cette électrode est souple et élastique mais n'exige pas un écran de support, une toile métallique ou plastique ou une grille pour assurer sa résistance d'une part et la réception du courant d'autre part.

Ces matières de charge conductrices comme le graphite ou un métal (à l'exclusion des métaux nobles), peuvent être incorporées avantageusement en cours du mélange ou du broyage du latex et du liant plastique. On constate avec surprise que la totalité de la charge conductrice reste, intacte, dans la phase polytétrafluoréthylène profondément fibrillée, et n'est pas affectée par l'extraction à l'acétone par exemple. On obtient ainsi une structure d'électrode à poids relativement léger, conductrice de l'électricité, cohérente, poreuse, non-frittée, et profondément fibrillée. Finalement, cette dernière peut être soumise lorsqu'on le désire à un traitement par un catalyseur conformément à des techniques décrites ci-après. On obtient alors une électrode catalytique poreuse qui est souple, cohérente et élastique. Si on le désire, on peut également ajouter une matière de charge extractible, comme le produit du commerce "Cab-o-sil", en remplacement partiel ou total du graphite ou de toute autre charge conductrice. On retire le mélange du broyeur, on le met sous forme de granulés qui sont extrudés directement par des techniques classiques. On procède ensuite au moulage par compression. On forme ainsi une feuille à la dimension et à la forme voulues. On extrait ensuite en totalité le polyméthacrylate de méthyle de la structure obtenue par plusieurs lavages à l'acétone. D'autres lavages de la feuille par l'alcool éthylique et l'eau sont suivis d'un séchage, par exemple par cylindrage entre des feuilles de papier buvard.

4



Lorsque le produit contient une charge extractible comme le "Cab-o-sil" cité ci-dessus, on peut extraire cette dernière facilement, par exemple par lavage avec une solution aqueuse caustique qui élimine la silice colloïdale ou par une solution aqueuse acide qui élimine l'alumine colloïdale.

Le stade final de l'opération complète consiste en l'incorporation d'un catalyseur actif dans les espaces vides laissés par le polyméthacrylate de méthyle extrait ou en d'autres endroits. On procède par exemple à cette incorporation par imprégnation de l'article dans une solution alcoolique d'acide chloroplatinique suivie d'une décomposition thermique de ce dernier en présence d'hydrogène. L'article final peut être utilisé directement comme électrode dans des cellules à combustibles sans qu'il soit nécessaire de le supporter par une grille métallique.

En raison de leur porosité et de la suppression de la grille et de tout support métallique, l'électrode de l'invention est moins lourde que les structures d'électrode connues antérieurement.

L'introduction du catalyseur dans l'électrode a l'effet de lui conférer l'activité dans un environnement de cellule à combustible peut être effectuée par des techniques variées. Dans un mode opératoire, on introduit le catalyseur avec la charge conductrice, par exemple par déposition du catalyseur sur la charge avant introduction de cette dernière. Le catalyseur déposé sur la charge conductrice est ensuite incorporé dans la structure d'électrode avant l'extraction ou

polyméthacrylate de méthyle. On peut également former la structure d'électrode comme décrit ci-dessus et déposer ensuite sur la feuille une quantité suffisante de catalyseur par des techniques de réduction électrochimique ou thermique. Le catalyseur lui même peut consister par exemple en métaux nobles tels que le platine, ou en autres métaux catalyseurs comme le nickel, l'argent et les mélanges mercure-argent.

Comme exemples de charges conductrices, on citera par exemple le graphite, les carbones récupérés dans la préparation industrielle de la cyanamide calcique ou un composé métallique quelconque en poudre comme la poudre de nickel ou de tantale métallique, le carbure de tungstène, le carbure de titane, la magnétite et les corps équivalents.

Dans la préparation de la structure on obtient des résultats satisfaisants en opérant avec les proportions de chacun des composants indiqués ci-après, en poids : 60 à 98 parties de polyméthacrylate de méthyle, 2 à 40 parties de polytétrafluoréthylène et 2 à 98 parties d'une charge qui, après addition, constitue d'environ 50 à 98% de la structure générale de l'électrode. Si on introduit un catalyseur, on peut en appliquer des quantités quelconques voulues, de préférence d'environ 1 à 10 mg par  $\text{cm}^2$  de surface.

Une électrode de polytétrafluoréthylène cohérente, poreuse, non-frittée, souple, élastique et profondément fibrillée telle que décrite ci-dessus peut être découpée à une dimension quelconque souhaitée et incorporée dans

une cellule à combustible. Ainsi par exemple, on utilise dans une cellule de ce type une gangue ou une membrane qui isolent l'électrode de l'invention. Si on le désire, on peut utiliser avec l'électrode de l'invention, isolée d'un côté par la gangue, une électrode étalon préparée par des techniques bien connues.

Lorsqu'on prépare une électrode de cellule à combustible par le procédé décrit ci-dessus, on constate qu'on peut supprimer le stade supplémentaire d'imperméabilisation de l'électrode par incorporation d'un agent hydrophobe, lequel conduit à des structures d'électrode brisantes. On a ainsi constaté contre toute attente que le polytétrafluoréthylène fibrillé de l'invention, même mélangé avec une charge conductrice, contribuait de par sa nature à imperméabiliser la structure obtenue.

Les exemples suivants illustrent l'invention sans toutefois la limiter; dans ces exemples, les indications de parties et de pourcent s'entendent en poids, sauf indication contraire. Les exemples décrivent la préparation d'une gangue et les résultats obtenus avec cette gangue dans des cellules à combustible.

#### Exemple 1

On broie sur cylindres chauffés au préalable à 170-175°C un mélange de a) 20% de polytétrafluoréthylène sous forme d'une dispersion aqueuse contenant 59 à 61% de matières solides de polytétrafluoréthylène et 5,5 à 6,5% par rapport à ces matières solides d'un octylphénol polyoxyéthyléné et b) 80% de polyméthacrylate de méthyle par rapport aux matières solides totales. Au cours de l'opération de broyage, les particules

de polytétrafluoréthylène se transforment en fibrilles ou fibres de forme allongée qui s'entrelacent. On forme ensuite une plaque de 3,2 x 51 x 102 mm par moulage par injection de ce mélange et compression entre des plaques creuses à 160-170°C sous une pression manométrique de 210 kg/cm<sup>2</sup> en 5 à 10 minutes. Cette plaque est refroidie à température ambiante et retirée du moule.

Le feuille formée présente un diamètre d'environ 203 mm et une épaisseur de 250 à 500 microns. On la plonge à plusieurs reprises dans l'acétone pour dissoudre le polyméthacrylate de méthyle. On rince ensuite à l'alcool, on lave à plusieurs reprises avec de l'eau déminéralisée et finalement on sèche par cylindrage entre papiers/buvards.

#### Exemple 2

Cet exemple illustre le fonctionnement d'une cellule à combustible.

On fait fonctionner une cellule à combustible hydrogène-oxygène à 150°C avec, comme électrolyte, de l'acide phosphorique à 85% immobilisé dans la gangue constituée par la feuille de polytétrafluoréthylène fortement poreuse, non-frittée et entièrement fibrillée préparée dans l'exemple 1.

Les électrodes d'hydrogène et d'oxygène de la cellule sont constituées d'une toile de tantale à ouverture de maille de 0,297 mm de côté sur laquelle on a appliqué un mélange de 9 mg de noir de platine par cm<sup>2</sup> de la surface de la toile métallique dans un liant imperméabilisant de polytétrafluoréthylène. La surface de chacune des électrodes exposée

à l'électrolyte est de  $5 \text{ cm}^2$ .

La gangue de polytétrafluoréthylène poreuse, non-frittée et profondément fibrillée est d'abord traitée avant utilisation dans une cellule à combustible par immersion de plusieurs heures dans de l'acide phosphorique à 85% contenant 0,1% de perfluorocaprylate d'ammonium à  $100-110^\circ\text{C}$ , et refroidissement à l'état immergé dans l'électrolyte. La gangue humide est ensuite incorporée dans la cellule à combustible hydrogène-oxygène; la relation intensité-tension observée est rapportée dans le tableau I ci-après :

Tableau I

<u>Intensité (mA/cm<sup>2</sup>)</u>	<u>Tension de fonctionnement (volts)</u>
0	0,989
40	0,734
100	0,545
200	0,144

La résistance interne de la cellule est de  $0,44 \text{ ohm}$  à  $150^\circ\text{C}$ .

On fait fonctionner la cellule à combustible hydrogène-oxygène décrite ci-dessus à  $70^\circ\text{C}$  avec un électrolyte constitué par de l'hydroxyde de potassium aqueux 6N immobilisé dans la gangue de l'exemple 1.

Chacune des électrodes qui se trouve de part et d'autre de la gangue contient  $9 \text{ mg/cm}^2$  de noir de platine mélangé avec un liant de polytétrafluoréthylène sur une toile de nickel à ouverture de maille de  $0,147 \text{ mm}$  de côté.

La gangue de polytétrafluoréthylène poreuse, non-frittée, entièrement fibrillée préparée dans l'exemple 1, est traitée par immersion dans l'éthanol et déplacement de l'alcool par de l'hydroxyde de potassium aqueux 6N dans lequel on l'immerge pendant une heure environ. On incorpore ensuite la gangue humide dans la cellule à combustible hydrogène-oxygène comme décrit ci-dessus et on fait fonctionner en continu pendant 3 jours à une intensité de  $100 \text{ mA/cm}^2$ . Au bout de ce temps, la tension de fonctionnement de la cellule est de 0,855 volts à  $100 \text{ mA/cm}^2$ ; la résistance interne est de 0,03 ohm.

#### Exemple 4

On chauffe 95 parties de polyméthacrylate de méthyle et on broie jusqu'à ce qu'il présente un état visqueux par fusion sur un laminoir à caoutchouc maintenu à une température de 170 à 190°C. On introduit ensuite sur laminoir 5 parties de polytétrafluoréthylène sous forme d'une émulsion aqueuse à 60% et 95 parties d'oxyde cérique. Au refroidissement, la matière solide obtenue est mise sous forme de granules et moulée par injection en une plaque de 3,2 x 51 x 102 mm. Cette plaque est moulée par compression à une température de 180 à 200°C sous une pression d'environ  $70 \text{ kg/cm}^2$  en une feuille de 750 microns d'épaisseur et 152 mm au carré. On immerge cette feuille dans l'acétone pendant 16 heures à 25°C pour en extraire le polyméthacrylate de méthyle. On procède ensuite à de nouveaux lavages à l'acétone de 1 à 2 heures.

On lave la feuille à l'alcool éthylique et à l'eau. Après élimination de la totalité du poly-

méthacrylate de méthyle, la feuille est constituée essentiellement de 95% d'oxyde cérique et 5% de polytétrafluoréthylène entièrement fibrillé. On la sature d'eau qui déplace l'alcool éthylique. On l'immerge ensuite dans une solution d'hydroxyde de potassium aqueux à 30% constituant l'électrolyte jusqu'à saturation complète.

Lorsqu'on utilise la gangue ci-dessus à des températures pouvant atteindre 200°C, on observe un bon fonctionnement de la cellule à combustible hydrogène-oxygène.

#### Exemple 5

On observe le mode opératoire de l'exemple 4 dans tous ses détails, sauf que la feuille contient 95% de phosphate acide d'étain à la place de l'oxyde cérique. Cette feuille est saturée d'eau comme décrit ci-dessus et imprégnée sous vide par de l'acide phosphorique à 100% jusqu'à saturation.

La feuille imprégnée est ensuite découpée en carrés de 75 mm de côté qu'on place entre des électrodes carrées de 51 mm de côté identiques à celles de l'exemple 3. L'ensemble stratifié comprimé est inséré dans une cellule à combustible hydrogène-oxygène opérant à 75°C; le fonctionnement de la cellule est correct. La densité de courant et la tension de fonctionnement sont rapportées dans le tableau II ci-après.

Tableau II

Tension de fonctionnement (volt)    Densité de courant (mA/cm<sup>2</sup>)

0,970	circuit ouvert
0,927	10
0,863	40
0,756	100
0,596	200

La résistance interne de la cellule est de 0,014 ohm à 175°C.

Si dans cet exemple on remplace le phosphate acide d'étain par des flocons de polytétrafluoréthylène attaqués au sodium, on obtient une gangue qui possède des caractéristiques de fonctionnement également améliorées.

Exemple 6

On prépare comme décrit dans l'exemple 4 une feuille contenant 80% de sulfate de baryum et 20% de polytétrafluoréthylène non-fritté et entièrement fibrillé. La feuille poreuse contenant une charge non-conductrice des électrons est lavée successivement à l'alcool et à l'eau et saturée finalement par de l'acide phosphorique à 100%. On découpe la feuille à la dimension voulue et on la place entre deux électrodes étalons de carbone platinisé, imperméabilisées; on fait fonctionner dans une cellule à combustible hydrogène-air à 175°C. La cellule opère correctement; les résultats observés sont rapportés dans le tableau III ci-après.



Tableau III

<u>Tension de fonctionnement</u>	<u>Densité de courant (mA/cm<sup>2</sup>)</u>
0,966	circuit ouvert
0,885	10
0,745	40
0,533	100

La résistance interne de la cellule est de 0,059 ohm à 175°C.

Exemple 7

Cet exemple illustre l'effet sur la porosité et la résistance à la traction des feuilles préparées par le mode opératoire de l'exemple 4 d'une incorporation dans le polytétrafluoréthylène non-fritté, poreux, profondément fibrillé, de charges variées non-conductrices des électrons dans des proportions variables; ces feuilles sont les feuilles "A" à "D" du tableau IV ci-après. La feuille "E" est la feuille non-chargée mais poreuse, non-frittée et profondément fibrillée préparée comme décrit dans l'exemple 1, et la feuille "F" est une feuille de polytétrafluoréthylène fritté du commerce; la feuille "G" est une feuille non-chargée, poreuse et fibrillée, préparée comme décrit dans le brevet britannique n° 706 012, avec un produit de départ dont la dimension de particule moyenne est d'environ 35 microns.

Le tableau IV ci-après résume les compositions des feuilles, avec ou sans charges, préparées comme décrit dans l'exemple 4.

Tableau IV

feuille	charge %	polytétrafluoréthylène fibrillé, non-fritté, %
5	A polymonochlorotrifluoréthylène, 26%	74
	B polymonochlorotrifluoréthylène, 90%	10
	C oxyde cérique, 95%	5
	D sulfate de baryum, 80%	20
	E 0%	100
	F 0%	100
10	G 0%	100

La porosité et la résistance à la traction de chacune des feuilles "A" à "G" ci-dessus, chargées et non-chargées, sont rapportées dans le tableau V ci-après.

4

> 1000 Å

Tableau V

feuille	porosité totale (% en volume)	porosité % en volume de pores de dimension ci-après			propriétés de traction	
		$< 0,035 \mu$ $0,1 \text{ à } 1,0 \mu$ $1,0 \text{ à } 10,0 \mu$			module d'élasticité kg/cm <sup>2</sup>	% à la rupture
A	43,0	3,66	39,0	20,1	2.450	12,5
B	37,5	6,25	67,0	15,0	1.960	57,4
C	61,0	18,1	48,0	16,4	980	20,0
D	46,5	12,1	67,0	6,0	1.190	11,6
E	46,34	---	32,3	34,8	2.310	15,9
F	47,4	9,5	12	65	280	8,1
G	47,4	2,9	27,6	30,6	490	9,7

Les résultats rapportés dans le tableau ci-dessus montrent que le polytétrafluoréthylène fortement poreux, entièrement fibrillé et non-fritté de l'invention agit comme un liant ou support inerte vis-à-vis de quantités importantes de charges variées non-conductrices des électrons. On obtient des structures améliorées présentant des propriétés remarquables de résistance à la traction lorsqu'on utilise comme produit de départ des particules de polytétrafluoréthylène de diamètre compris entre 0,05 et 1,0 micron. Avec les particules de dimension plus forte, comme dans la feuille "G", ou avec une feuille frittée, la résistance à la traction diminue considérablement.

Les exemples ci-après décrivent le fonctionnement d'électrodes préparées conformément à l'invention.

15 Exemple 8

On chauffe et on broie 95 parties de polyméthacrylate de méthyle jusqu'à ce qu'il prenne par fusion un état visqueux sur un laminoir à caoutchouc maintenu à une température de 170 à 175°C. On introduit dans ce polyméthacrylate fondu 5 parties de polytétrafluoréthylène en émulsion aqueuse à 60% et 20 parties d'un graphite obtenu comme sous-produit dans la préparation industrielle de la cyanamide calcique. Après refroidissement du mélange, on le met sous forme de granulés et on le moule par injection en une plaque de 3,2 x 51 x 102 mm. On soumet la plaque à un moulage par compression en une feuille de 750 microns d'épaisseur et 153 mm au carré à une température de

180 à 200°C sous une pression d'environ 70 kg/cm<sup>2</sup>. On immerge cette feuille dans l'acétone pendant 16 heures à 25°C de manière à en extraire le polyméthacrylate de méthyle. On la lave ensuite à l'acétone pendant 1 à 2 heures, à deux reprises. Cette feuille est de couleur gris-sombre, souple; son épaisseur est de 229 à 280 microns.

On imprègne une partie de cette feuille par une solution à 10% d'acide chloroplatinique dans l'éthanol et on chauffe pour éliminer le solvant. On recueille la feuille sèche après élimination du solvant, on la traite par l'azote à 300°C puis par l'hydrogène à 100°C pendant 30 minutes de manière à réduire l'acide chloroplatinique en platine. On obtient ainsi une électrode catalysée contenant 1,3 mg de platine par cm<sup>2</sup>.

On découpe dans la feuille d'électrode ainsi préparée des disques de 25 mm de diamètre qu'on utilise comme électrode à hydrogène ou comme électrode à oxygène avec une électrode étalon à 9 mg de platine par cm<sup>2</sup> dans des cellules à combustible à gangue avec comme électrolytes l'hydroxyde de potassium 5N et l'acide sulfurique 5N, à 70°C. Les résultats obtenus dans ces essais sont rapportés dans le tableau VI ci-après.

Tableau VI

Electrolyte en électrode-H <sub>2</sub> à de la gangue			Densité de courant (mA/cm <sup>2</sup> ) en électrode-O <sub>2</sub> à				
			0,85	0,80	0,75 volt	0,85	0,80 0,75 volt
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	5N	8	18	40	-	-	2
KOH	5N	70	100	130	40	140	200

Exemple 9

On prépare une feuille d'électrode d'épaisseur comprise entre 483 et 560 microns à partir d'un mélange de 95 parties de polyméthacrylate de méthyle, 5 parties de polytétrafluoréthylène et 33 parties de graphite; on catalyse comme décrit dans l'exemple 8 ci-dessus. L'électrode obtenue est utilisée comme l'électrode de l'exemple 8. Les résultats de ces essais sont rapportés dans le tableau VII ci-après.

Tableau VII

Electrolyte de la gangue		Densité de courant (mA/cm <sup>2</sup> )					
		en électrode -H <sub>2</sub> à			en électrode O <sub>2</sub> à		
		0,85	0,80	0,75 volt	0,85	0,80	0,75 volt
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	5 N	60	120	180	-	-	-
KOH	5 N	10	15	20	20	65	120

Exemple 10

Pour mettre en évidence l'effet d'une diminution d'épaisseur de la feuille d'électrode, on procède aux essais de cet exemple. On réduit l'épaisseur de la feuille d'électrode préparée dans l'exemple 9 à 382 microns par compression de la plaque contenant le polyméthacrylate de méthyle en une feuille de 510 microns d'épaisseur et 153 mm au carré; on répète ensuite les essais de l'exemple 9. Les résultats obtenus sont rapportés dans le tableau VIII ci-après.

Tableau VIII

Electrolyte de la gangue		Densité de courant (mA/cm <sup>2</sup> )					
		en électrode-H <sub>2</sub> à 0,85	à 0,80	à 0,75 volt	en électrode-O <sub>2</sub> à 0,85	à 0,80	à 0,75 volt
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	5N	50	120	180	8	17	35
KOH	5N	70	110	135	40	100	140

Exemple 11

10 On prépare une feuille d'électrode  
par mélange de 97,5 parties de polyméthacrylate de méthyle, 2,5  
parties de polytétrafluoréthylène et 17 parties de graphite. On  
suit le mode opératoire de l'exemple 8 ci-dessus et on comprime  
la feuille dans une mesure suffisante pour que son épaisseur soit  
15 de 250 à 275 microns. Dans la cellule à combustible décrite ci-  
dessus, l'électrode donne les résultats rapportés dans le ta-  
bleau IX ci-après.

Tableau IX

Electrolyte de la gangue		Densité de courant (mA/cm <sup>2</sup> )					
		en électrode-H <sub>2</sub> à 0,85	à 0,80	à 0,75 volt	en électrode-O <sub>2</sub> à 0,85	à 0,80	à 0,75 volt
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	5N	70	130	200	-	-	5
KOH	5N	40	48	55	40	90	125

Exemple 12

25 On met en évidence les variations  
marquées de conductivité des électrodes de l'invention par varia-

tions des taux de graphite qu'on porte de 50 à 95%. D'autre part on observe des variations de conductivité lorsqu'on platinise les électrodes chargées au graphite.

On prépare des échantillons par le mode opératoire de l'exemple 8 ci-dessus en faisant varier à la fois les taux de polytétrafluoréthylène et de graphite; on mesure les conductivités qu'on exprime en résistance. Une portion de chaque échantillon est également platinisée à raison de 0,6 à 2,0 mg par  $\text{cm}^2$ . Les mesures sont effectuées par maintien d'un échantillon de 1  $\text{cm}^2$  entre des plaques de laiton sous une force de 22,6 kg. Les résistances en ohms, mesurées sur un pont à courant alternatif, sont rapportées dans le tableau X ci-après.

Tableau X

Echantillon d'électrode	résistance en ohms
50% de graphite, 50% PTFE*	1.000
50% de graphite, 50% de PTFE* + 2 $\text{mg}/\text{cm}^2$ de Pt	13,1
75% de graphite, 25% de PTFE*	75
75% de graphite, 25% de PTFE* + 2 $\text{mg}/\text{cm}^2$ de Pt	0,5
92% de graphite, 8% de PTFE*	0,24
92% de graphite, 8% de PTFE* + 0,8 $\text{mg}/\text{cm}^2$ de Pt	0,17
95% de graphite, 5% de PTFE*	0,126
95% de graphite, 5% de PTFE* + 0,6 $\text{mg}/\text{cm}^2$ de Pt	0,120

\* PTFE : polytétrafluoréthylène.

Chacune des structures d'électrode

décrites dans les exemples qui précèdent présente un module d'élasticité sous tension égal à 500  $\text{kg}/\text{cm}^2$  environ et un allongement.

d



à la rupture d'au moins 25%. En outre, toutes ces électrodes ont une porosité totale de 50 à 75% et un diamètre de pore moyen de 0,2 à 1 micron, avec une perméabilité pour l'acide phosphorique 6M à 25°C égale à 1 atmosphère au moins, la perméabilité est la différence de pression en atmosphères nécessaire pour refouler l'électrolyte aqueux au travers de la structure de l'électrode; Ainsi donc, l'électrode de l'invention, en raison de sa porosité et de la suppression de la grille ou de tout autre support métallique, est moins pesante que les structures d'électrodes connues antérieurement.

REVENDEICATIONS

- 1.- Feuille de polytétrafluoréthylène fortement poreuse, non-frittée, pratiquement entièrement fibrillée, caractérisée en ce qu'elle présente une forte résistance à la traction et est capable de retenir des matières de charge en proportions allant jusqu'à 98% de la feuille finale chargée.
- 2.- Feuille de polytétrafluoréthylène suivant la revendication 1, caractérisée en ce que la feuille est mouillée par un électrolyte.
- 3.- Composition caractérisée en ce qu'elle contient une feuille de polytétrafluoréthylène suivant l'une ou l'autre des revendications 1 et 2, ainsi qu'une charge.
- 4.- Composition suivant la revendication 3, caractérisée en ce qu'elle contient une charge non-conductrice des électrons.
- 5.- Composition suivant la revendication 3, caractérisée en ce qu'elle contient une charge conductrice des électrons.
- 6.- Composition suivant la revendication 5, caractérisée en ce qu'on incorpore dans la feuille chargée un catalyseur de cellule à combustible ce qui permet de transformer la dite feuille en une électrode de cellule à combustible.
- 7.- Procédé de préparation de la feuille de polytétrafluoréthylène poreuse, non-frittée et fibrillée, dans lequel on mélange des particules de polytétrafluoréthylène avec une résine visqueuse extractible par un solvant, on extrude du mélange sous forme d'une feuille et on élimine de la résine de la feuille par un solvant approprié, caractérisé en ce qu'on utilise comme particules de polytétrafluoréthylène une dispersion aqueuse de particules de polytétrafluoréthylène de dimensions comprises entre 0,05 et 1,0 micron environ et, on broie le mélange jusqu'à ce que les particules se soient

transformées pratiquement complètement en fibrilles, ce qui donne une feuille à forte résistance à la traction.

8.- Procédé suivant la revendication 7, caractérisé en ce qu'on lave la feuille formée à l'alcool, puis on la mouille par un électrolyte.

9.- Procédé suivant la revendication 7, caractérisé en ce qu'on incorpore une matière de charge dans le mélange ou dans la feuille formée.

10.- Procédé suivant la revendication 9, caractérisé en ce que la charge est une matière de charge non-conductrice des électrons.

11.- Procédé suivant la revendication 9, caractérisé en ce que la charge est une matière de charge conductrice des électrons.

12.- Procédé suivant la revendication 11, caractérisé en ce qu'on incorpore dans la feuille chargée un catalyseur de cellule à combustible pour la transformer en une électrode de cellule à combustible.

RECEVUE le 25 Janvier 1967  
P. - American Cyanamid  
Company  
P. P<sup>re</sup> A. VANDER HAEGHEN

